

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003765

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-066271  
Filing date: 09 March 2004 (09.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

07. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 3月 9日

出願番号  
Application Number: 特願 2004-066271

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

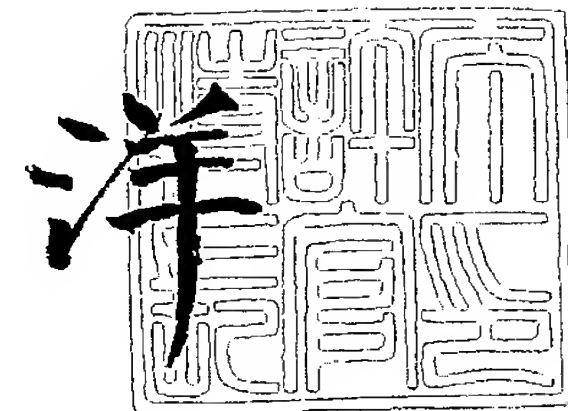
JP 2004-066271

出願人  
Applicant(s): 三菱化学株式会社

2005年 4月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 J11513  
【提出日】 平成16年 3月 9日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 63/78  
C08G 63/183  
C08G 63/85

【発明者】  
【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内  
【氏名】 山本 正規

【特許出願人】  
【識別番号】 000005968  
【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100103997  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 035035  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

チタンを含有し且つその量がチタン原子として 9 0 p p m 以下であり、平均の固有粘度が 0 . 9 0 ~ 2 . 0 0 d L / g であり、かつペレットの中心部と表層部の固有粘度の差が 0 . 1 0 d L / g 以下であるポリブチレンテレフタレート为原料の一部として使用し、成形して得られるフィルム、シートまたはモノフィラメント。

## 【請求項 2】

ポリブチレンテレフタレートの固有粘度が 1 . 1 0 ~ 1 . 6 0 d L / g である請求項 1 に記載のフィルム、シートまたはモノフィラメント。

## 【請求項 3】

ポリブチレンテレフタレートのチタン含有量が 6 0 p p m 以下である請求項 1 または 2 に記載のフィルム、シートまたはモノフィラメント。

## 【請求項 4】

ポリブチレンテレフタレートの末端メトキシカルボニル基濃度が 0 . 5  $\mu$  e q / g 以下である請求項 1 乃至 3 の何れかに記載のフィルム、シートまたはモノフィラメント。

## 【請求項 5】

ポリブチレンテレフタレートの末端カルボキシル基濃度が 3 0  $\mu$  e q / g 以下である請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のフィルム、シートまたはモノフィラメント。

## 【請求項 6】

ポリブチレンテレフタレートの末端ビニル基濃度が 0 . 5 ~ 1 0  $\mu$  e q / g である請求項 1 乃至 5 の何れかに記載のフィルム、シートまたはモノフィラメント。

## 【請求項 7】

ポリブチレンテレフタレートの溶液ヘイズが 5 % 未満である請求項 1 乃至 6 の何れかに記載のフィルム、シート、またはモノフィラメント。

(但し、溶液ヘイズは、ポリブチレンテレフタレート 2 . 7 g をフェノール / テトラクロロエタン混合液 (重量比 3 / 2) 2 0 m L に溶解させた溶液の濁度の値とする。)

## 【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 に記載の何れかのポリブチレンテレフタレートを原料の一部として使用し、2 7 0 ° C 未満でフィルム、シートまたはモノフィラメントを製造する方法。

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリブチレンテレフタレート製フィルム、シート、モノフィラメント、およびこれらの製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、色調、耐加水分解性、透明性に優れ、異物が低減されたポリブチレンテレフタレート製フィルム、シート、モノフィラメント、およびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

熱可塑性ポリエステル樹脂の中で代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリブチレンテレフタレートは、成形加工の容易さ、機械的物性、耐熱性、耐薬品性、保香性、その他の物理的、化学的特性に優れていることから、自動車部品、電気・電子部品、精密機器部品などの射出成形品に広く使用されている。近年は、その優れた性質を活かし、フィルム、シート、モノフィラメントなどの分野でも広く使用されるようになってきた。これらの用途では、通常押出成形で製品を得ることから射出成形に比べてより高い分子量のポリブチレンテレフタレートが求められている。

## 【0003】

ポリブチレンテレフタレートは通常テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と1,4-ブタンジオールとを触媒を使用してエステル化反応またはエステル交換反応を経て溶融重縮合を行い、必要に応じて固相重合して製造される。

ところが、ポリブチレンテレフタレートは、より高い温度で長時間置かれた方が、劣化が進んで色調の悪化や末端カルボキシル基濃度の上昇を招くことが知られており、製造時の熱履歴は、ポリブチレンテレフタレートが高分子量になるほど多く受けるため、一般的な溶融重合では、固有粘度が高いポリブチレンテレフタレートほどこの傾向が著しい。

## 【0004】

これらを改良するために、溶融重合を比較的低温、短時間で行い、その後に、融点以下の温度で固相重合させることが広く行われている。固相重合は、色調改善や末端カルボキシル基濃度低減の観点からは優れた重合方法であるが、一方で、重合時間が長くなる、エネルギーロスが大きい、設備が過大になる等の問題を抱えている。

さらに、固相重合は通常円柱状や球状のペレットの形で行われるが、重合により生成する低分子量成分の揮散が起こりやすい表層部は高分子量になりやすく、中心部は分子量が上がりにくいいため、ペレット内で粘度差が生じるが、従来ポリブチレンテレフタレートが多く使用されていたガラス繊維や難燃剤等が混練された射出成形用コンパウンド製品では、ポリブチレンテレフタレートペレット内で粘度差があっても、混練の際に平準化されることも多く、またポリブチレンテレフタレート以外の成分も多いために、異物として顕在化することはなかった。

## 【0005】

ところが、フィルム、シート、モノフィラメント等の新しい用途では、通常練り効果の低いスクリーを用いて成形され、ポリブチレンテレフタレートやこれと混合される樹脂（例えばポリエチレンテレフタレート）以外のフィラーや添加剤が少ないため、ポリブチレンテレフタレートペレット中に粘度差があり、更にその差が大きいと、特に高分子量部分が異物（フィッシュアイ）になりやすく、これらはフィルム、シートにおいては、商品価値を著しく落とし、モノフィラメントにおいては、これを基点に成形時に破断を起こすため問題となっていた。また、これらの用途では、上記のように分子量の高いポリブチレンテレフタレートが求められており、ペレット表層部と中心部の粘度差が大きくなる傾向があるため、フィッシュアイの問題がよりクローズアップされる方向にあった。

## 【0006】

他方、特許文献1では、固相重合をさせることなく、重合プロセス内に設置したフィルターを用いて、フィッシュアイ原因物質を取り除き、フィッシュアイを特定量以下にしたフィルムが開示されているが、使用している触媒のチタンの量が多いという問題があった

。ポリブチレンテレフタレート of 製造に使用される触媒は、プロセスの途中で除去されず、製品中にそのまま持ち越されるため、触媒量が多いとフィッシュアイの原因になり、例えばフィルターで除去することができたとしても、フィルターライフが著しく短くなる。

また、残存触媒は、ポリブチレンテレフタレートの末端カルボキシ基濃度の上昇や、着色を伴う反応を助長し、ポリブチレンテレフタレートの熱劣化の原因となるが、これは、ポリブチレンテレフタレート生産時の熱履歴だけでなく、成形時の熱履歴によっても起こる。従って、熱劣化防止の観点からは、重合時や成形時はできる限り温度を下げるほうが好ましいが、重合時の温度を下げて、同じ分子量のポリブチレンテレフタレートを得ようとするすると重合時間を長くせざるを得ず、熱履歴という観点からは、何ら解決されないという問題があった。一方、触媒量を多くすれば、低温で重合時間を短くして同じ分子量のポリブチレンテレフタレートを得ることができるが、触媒は上記のように着色や劣化を促進するため、結局この方法によっても、品質の良い製品を得ることはできなかった。

#### 【0 0 0 7】

触媒量を下げて、重合温度を下げ、重合時間を短くすると、必然的に低分子量のポリブチレンテレフタレートしか得られず、熱劣化を抑制しながら高分子量のポリブチレンテレフタレートを得ようとするれば、固相重合を行うしかないが、固相重合されたポリブチレンテレフタレートには上記のようなフィッシュアイ生成の問題があり、特に成形時においても熱劣化を防止しようとして成型温度を低くすると、ペレット表層部の高分子量成分は益々中心部の低分子量領域と混ざりにくくなるため、フィッシュアイは増えてしまうというジレンマがあった。

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 7 3 4 8 8 号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0 0 0 8】

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、色調、耐加水分解性、透明性に優れ、異物が低減されたポリブチレンテレフタレート製フィルム、シート、モノフィラメント、およびその製造方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0 0 0 9】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、チタン触媒の含有量、およびペレットの中心部と表層部の固有粘度の差が特定値以下であるポリブチレンテレフタレートを用いることによって、上記の課題を容易に解決し得ることを見出し、本発明の完成に至った。

本発明は、上記の知見に基づき完成されたものであり、その要旨は、チタンを含有し且つその量がチタン原子として 9 0 p p m 以下であり、平均の固有粘度が 0 . 9 0 ~ 2 . 0 0 d L / g であり、かつペレットの中心部と表層部の固有粘度の差が 0 . 1 0 d L / g 以下であるポリブチレンテレフタレートを原料の一部として使用し、成形して得られるフィルム、シートまたはモノフィラメントに存する。

また、本発明の別の要旨は、チタンを含有し且つその量がチタン原子として 9 0 p p m 以下であり、平均の固有粘度が 0 . 9 0 ~ 2 . 0 0 d L / g であり、かつペレットの中心部と表層部の固有粘度の差が 0 . 1 0 d L / g 以下であるポリブチレンテレフタレートを原料の一部として使用し、2 7 0 ° C 未満でフィルム、シートまたはモノフィラメントを製造する方法に存する。

#### 【発明の効果】

#### 【0 0 1 0】

本発明により、色調、耐加水分解性、透明性に優れ、異物が低減されたポリブチレンテレフタレート製フィルム、シート、モノフィラメント、およびその製造方法を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0 0 1 1】



以下、本発明を詳細に説明する。本発明のポリブチレンテレフタレート（以下、PBTと略記する）とは、テレフタル酸単位および1,4-ブタンジオール単位がエステル結合した構造を有し、ジカルボン酸単位の50モル%以上がテレフタル酸単位から成り、ジオール単位の50モル%以上が1,4-ブタンジオール単位から成るポリエステルを言う。全ジカルボン酸単位中のテレフタル酸単位の割合は、好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以上、特に好ましくは95モル%以上であり、全ジオール単位中の1,4-ブタンジオール単位の割合は、好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以上、特に好ましくは95モル%以上である。テレフタル酸単位または1,4-ブタンジオール単位が50モル%より少ない場合は、PBTの結晶化速度が低下し、成形性の悪化を招く。

#### 【0012】

本発明において、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分には特に制限はなく、例えば、フタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げることが出来る。これらのジカルボン酸成分は、ジカルボン酸として、または、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハライド等のジカルボン酸誘導体を原料として、ポリマー骨格に導入できる。

#### 【0013】

本発明において、1,4-ブタンジオール以外のジオール成分には特に制限はなく、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール等の脂肪族ジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,1-シクロヘキサジメチロール、1,4-シクロヘキサジメチロール等の脂環式ジオール、キシリレングリコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等の芳香族ジオール等を挙げることが出来る。

#### 【0014】

本発明においては、更に、乳酸、グリコール酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、ステアリン酸、安息香酸、t-ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸などの単官能成分、トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール等の三官能以上の多官能成分などを共重合成分として使用することが出来る。

#### 【0015】

本発明のPBTは、1,4-ブタンジオールとテレフタル酸（又はテレフタル酸ジアルキル）を原料とし、触媒としてチタン化合物を使用して得られる。

#### 【0016】

チタン触媒の具体例としては、酸化チタン、四塩化チタン等の無機チタン化合物、テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタンアルコラート、テトラフェニルチタネート等のチタンフェノラート等が挙げられる。これらの中ではテトラアルキルチタネートが好ましく、その中ではテトラブチルチタネートが好ましい。

## 【0017】

チタンの他に、スズが触媒として使用されていてもよい。スズは、通常、スズ化合物として使用され、その具体例としては、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキサイド、シクロヘキサヘキシルジスズオキサイド、ジドデシルスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、トリフェニルスズハイドロオキサイド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイド、ブチルヒドロキシスズオキサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸、ブチルスタンノン酸などが挙げられる。

## 【0018】

スズはPBTの色調を悪化させるため、その添加量はスズ原子として、通常200ppm以下、好ましくは100ppm以下、更に好ましくは10ppm以下、中でも添加しないことが好ましい。

## 【0019】

また、チタンの他に、酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキサイド、燐酸水素マグネシウム等のマグネシウム化合物、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、カルシウムアルコキサイド、燐酸水素カルシウム等のカルシウム化合物の他、三酸化アンチモン等のアンチモン化合物、二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物、マンガン化合物、亜鉛化合物、ジルコニウム化合物、コバルト化合物、正燐酸、亜燐酸、次亜燐酸、ポリ燐酸、それらのエステルや金属塩などの燐化合物、水酸化ナトリウム、安息香酸ナトリウムなどの反応助剤を使用してもよい。

## 【0020】

本発明のPBTの特徴の1つは、チタンを含有し且つその量がチタン原子として90ppm以下である点にある。上記の値はPBTに対する原子の重量比である。

## 【0021】

本発明において、上記のチタン含有量の下限は、通常10ppm、好ましくは15ppm、更に好ましくは20ppm、特に好ましくは25ppmであり、上限は、好ましくは80ppm、更に好ましくは70ppm、一層好ましくは50ppm、特に好ましくは40ppm、中でも33ppmが好適である。チタンの含有量が90ppmを超える場合は、フィルムやシートを製造する際の熱履歴によって、色調の悪化や、末端カルボキシル基濃度の増大による耐加水分解性などの悪化だけでなくフィッシュアイの増加を招き、少な過ぎる場合はPBTの重合性が悪化するため、結果的に重合温度を上げる必要があるため、色調の悪化や、耐加水分解性の悪化を招く。

## 【0022】

チタン原子などの金属含有量は、湿式灰化などの方法でポリマー中の金属を回収した後、原子発光、原子吸光、Inductively Coupled Plasma (ICP) 等の方法を使用して測定することが出来る。

。

## 【0023】

本発明のPBTの末端カルボキシル基濃度は、通常0.1~50 $\mu$ eq/g、好ましくは1~40 $\mu$ eq/g、更に好ましくは1~30 $\mu$ eq/g、特に好ましくは1~25 $\mu$ eq/gとされる。末端カルボキシル基濃度が高すぎる場合は耐加水分解性が悪化することがある。

また、フィルムやシートの成型時の熱履歴でPBTのカルボキシル基末端は増加する傾向にある一方で、他のカルボキシル末端が少ない樹脂と混合されている場合には、フィルムやシートの単位重量当たりの末端カルボキシル基は減少するケースもあるが、最終的な製品であるフィルムやシートでの末端カルボキシル基濃度は、他の樹脂の重量も含めたフィルムやシートの単位重量当たり、通常0.1~50 $\mu$ eq/g、好ましくは1~40 $\mu$ eq/g、更に好ましくは1~30 $\mu$ eq/g、特に好ましくは1~28 $\mu$ eq/gであ



る。

#### 【0024】

PBTの末端カルボキシル基濃度は、PBTを有機溶媒などに溶解し、水酸化ナトリウム溶液などのアルカリ溶液を使用して滴定することにより求めることが出来る。

#### 【0025】

また、本発明のPBTの末端ビニル基濃度は、通常 $0.1 \sim 15 \mu\text{eq/g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{eq/g}$ 、更に好ましくは $1 \sim 8 \mu\text{eq/g}$ とされる。末端ビニル基濃度が高すぎる場合は、色調悪化の原因となる。成型時の熱履歴により、末端ビニル基濃度はさらに上昇する傾向にあるため、成形温度が高い場合や、リサイクル工程を有する製造方法の場合には、さらに色調悪化が顕著となる。

#### 【0026】

PBTの末端には、水酸基、カルボキシル基、ビニル基の他に、原料由来のメトキシカルボニル基が残存していることがあり、特に、テレフタル酸ジメチルを原料とする場合には多く残存することがある。ところで、メトキシカルボニル末端は、フィルムやシートの成型時による熱により、メタノール、ホルムアルデヒド、蟻酸を発生し、特に、食品用途に使用される場合には、これらの毒性が問題になる。また、蟻酸は金属製の成形機器やこれに付随する真空関連機器などを痛めることがある。そこで、本発明における末端メトキシカルボニル基濃度は、好ましくは $0.5 \mu\text{eq/g}$ 以下、更に好ましくは $0.3 \mu\text{eq/g}$ 以下、特に好ましくは $0.2 \mu\text{eq/g}$ 以下、最適には $0.1 \mu\text{eq/g}$ 以下である。

#### 【0027】

上記の末端ビニル基濃度および末端メトキシカルボニル基濃度は、重クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール=7/3（体積比）の混合液にPBTを溶解させ、 $^1\text{H-NMR}$ を測定することによって定量することが出来る。この際、溶媒シグナルとの重なりを防ぐため、重ピリジン等の塩基性成分などを極少量添加してもよい。

#### 【0028】

本発明のPBTの平均の固有粘度は、 $0.90 \sim 2.00 \text{ dL/g}$ であることが必要で、好ましくは $1.00 \sim 1.80 \text{ dL/g}$ 、更に好ましくは $1.10 \sim 1.60$ 、特に好ましくは $1.20 \sim 1.50 \text{ dL/g}$ である。固有粘度が $0.90 \text{ dL/g}$ 未満の場合は、押出成型においてダイからのドロウダウンが激しくなる傾向があり、成形性が悪くなるだけでなく、成形品の機械的強度が不十分となり、 $2.00 \text{ dL/g}$ を超える場合は熔融粘度が高くなり、流動性が悪化して、成形性や製品の表面性が悪化する傾向にある。上記の固有粘度は、フェノール/テトラクロルエタン（重量比1/1）の混合液を溶媒として、 $30^\circ\text{C}$ で測定した値である。

本発明の平均の固有粘度とは、ペレット全体を溶解させて得られた際の固有粘度を指す。

#### 【0029】

本発明のPBTのペレットの中心部と表層部の固有粘度の差は、 $0.10 \text{ dL/g}$ 以下であることが必要で、好ましくは、 $0.07 \text{ dL/g}$ 以下、更に好ましくは $0.05 \text{ dL/g}$ 以下、特に好ましくは $0.03 \text{ dL/g}$ 以下である。ペレット中心部と表層部の固有粘度の差が $0.10 \text{ dL/g}$ より大きいと、フィッシュアイの増加や、延伸切れ等、成形時のトラブルの原因となる。

#### 【0030】

本発明において、ペレットの中心部と表層部の固有粘度の差とは、中心部および外周部からそれぞれ10重量%以内の2部分の固有粘度の差を言う。

ペレットの中心部と表層部の固有粘度は、PBTが可溶である溶媒中にペレットを静置し、経時的に新鮮な溶媒と置換する操作を繰り返すことによって、ペレット表層から順にPBT溶液のフラクションを得、ペレットを溶かしはじめた最初のフラクションと、ペレットが完全に溶解した最後のフラクションから、溶媒を除去し、ペレット表層部と中心部のPBTを別々に得、それぞれの固有粘度を測定することによって求めることができる。

操作上、完全な表層部と完全な中心部を得るにはフラクションを無限回得る操作が必要になるため、本発明では、中心部および表層部から 1 0 重量%以内であるフラクションを、それぞれ中心部、表層部と定義する。

#### 【0 0 3 1】

本発明の条件を満たす限り、P B T の製造法に制限はないが、色調の悪化や、末端カルボキシ基濃度の増加を抑制しながら、フィッシュアイを低減し、フィルム、シート、モノフィラメントに適した高分子量の P B T を得るためには、触媒添加量を 9 0 p p m 以下に押さえ、低温で短時間の熔融重合で得る方法が好ましいが、前述のように、一般的には、触媒を減らし、温度を低く、短時間で熔融重合を行うと、フィルム、シート、モノフィラメントに適した高分子量の P B T を得ることは困難である。

そこで、本発明の用途に適したポリブチレンテレフタレートを得る方法の一例として、触媒の失活を防止すると同時に、重縮合時の界面更新を良くし、圧力を低くする方法が挙げられる。

#### 【0 0 3 2】

触媒の失活を防ぐ方法としては、例えば連続プロセスの場合、触媒を初期のエステル化反応またはエステル交換反応の段階を複数段に分け、順次追添加してゆく方法や、同時に温度を後段に行くほど高く設定する方法、原料の 1, 4 - ブタンジオールとテレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルのモル比を高く維持してエステル化反応またはエステル交換反応を行う方法等が挙げられる。

触媒が失活すると、析出が起こり P B T のヘイズが上昇するため、本発明で使用される P B T の溶液ヘイズは、フェノール／テトラクロロエタンの混合液（重量比 3 / 2）2 0 m L に、P B T 2 . 7 g を溶解させた溶液の濁度の値として、通常 5 % 未満、好ましくは 3 % 未満、更に好ましくは 2 % 未満、特に好ましくは 1 % 未満である。該触媒失活に起因するヘイズは、フィルム、シート、モノフィラメントの透明性悪化を招き、商品価値をも著しく落とす。

#### 【0 0 3 3】

重縮合反応は、バッチ式で行っても連続式で行っても構わないが、品質の安定性の観点および、末端カルボキシ基濃度を低く抑えるという観点からは、連続式が好ましい。連続式の場合、通常、複数段の重縮合槽が使用されるが、熔融重縮合時の界面更新を高める方法としては、少なくとも重縮合反応槽の 1 つは、水平方向に回転軸を有する表面更新とセルフクリーニング性に優れた横型の反応器を使用することが推奨される。横型の反応器の攪拌装置の回転方向には制限はないが、攪拌軸が 2 本ある場合には、軸の回転方向は、異方向であることが好ましく、中でも、上部がポリマー引き延ばし、下部がポリマー巻き込みとなる回転方向であることがより好ましい。

#### 【0 0 3 4】

また、熱劣化防止のためには、少なくとも 1 つの重縮合反応槽においては、1 k P a 以下、好ましくは 0 . 5 k P a 以下、さらに好ましくは 0 . 3 k P a 以下の高真空中で重縮合反応を行うことが好ましく、さらに、少なくとも 1 つの重縮合反応槽において 2 5 0 ° C 以下、好ましくは 2 4 5 ° C 以下の温度で重縮合反応させることが好ましい。

最終的に得られる P B T のペレット中心部と表層部の固有粘度の差が 0 . 1 0 d L / g 以下であれば、熔融重縮合で比較的低分子量の P B T を得た後、固相重合で分子量を上げることも可能である。

#### 【0 0 3 5】

フィルムとシートは何れも 2 次元的に広がった成形体を示すが、本発明においては、比較的薄いものをフィルム、厚いものをシートと称し、その境界はおよそ 2 0 0 μ m である。P B T では、この厚みを境に用途が異なることが多い。

本発明のフィルムまたはシートの製造法に特に限定は無く、公知の種々の方法を採用することができる。例えば、P B T 樹脂を乾燥後、押出機にて加熱熔融し、平板常に押し出し、ロールで連続的に引き取り平板状のフィルムを作る T ダイキャスティング法や、熔融樹脂を環状ダイスから連続的に押し出して内部の空気圧を調整しながら風船状に膨らませ

、空中で自然冷却あるいは冷風で冷却する空冷インフレーション法、同じく環状ダイスから連続的に押し出し、金属製等の規制リングで外径を制御しながら水をかけて冷却する水冷インフレーション法、ロールを使うカレンダー法、ポリシングロール法等が挙げられる。又、公知の多層化装置（例えばマルチマニホールドTダイ、スタックプレートダイス、フィードブロック、多層インフレーションダイス）等を用いて多層フィルムを得ることも出来る。

#### 【0036】

更に必要に応じ、公知の方法に従って、一軸又は二軸延伸して延伸フィルムを得ることも出来る。二軸延伸は同時二軸延伸であっても逐次二軸延伸であっても構わない。更に熱処理工程を得て、フィルムの寸法安定化処理を行っても構わない。

また、本発明においては、フィルム端部またはシート端部に代表される製造時に生成した商品価値のない部分等を、原料と混合してリサイクルすることが、廃棄物低減、コスト低減、本発明の改良効果の点から好ましい。

#### 【0037】

この時、フィルムやシートをそのままの形状でリサイクルしても良いし、原料の供給器や成形機のスクリュウへの食い込み性に悪影響を及ぼす等、生産に不都合が生じる場合は、造粒、切断、粉碎等の加工を施しても良い。

原料に占めるリサイクルされるフィルムまたはシートの比率は、リサイクルされたフィルムまたはシートを含む全原料の重量をB、リサイクルされるフィルムまたはシートの重量をCとする時、下式(1)を満たすことが好ましい。中でも下式(2)、特には下式(3)を満たすことが推奨される。

#### 【0038】

$$0.01 \leq C/B \leq 0.5 \quad \dots (1)$$

$$0.05 \leq C/B \leq 0.4 \quad \dots (2)$$

$$0.1 \leq C/B \leq 0.3 \quad \dots (3)$$

#### 【0039】

リサイクルされるフィルムまたはシートの比率が高いと、色調の悪化や、異物の増大、末端カルボキシル基濃度の上昇を招き、リサイクルされるフィルムまたはシートの比率が低いと、廃棄物低減、コスト低減の観点から、効果が見られなくなる傾向にある。

#### 【0040】

本発明のモノフィラメントの製造法に特に制限はなく、例えば単軸押出機に原料樹脂を連続的に供給し、熔融しながら連続的に先端部のノズルから糸状に押し出し、3～50℃程度、好ましくは5～20℃の水や空気ですぐ冷却固化させ、未延伸のモノフィラメントを得る。この際、温度が高すぎると熔融樹脂が結晶化して上手く延伸がかからなかったり白化したりなどして好ましくない。続いて該樹脂のガラス転移温度付近の温度、好ましくは、40～280℃に設定した温水、蒸気または空気槽内でモノフィラメントを再加熱し、その際、槽の前後に設置された駆動ロールの速度差を使って、好ましくは1.5倍以上、より好ましくは1.8～6倍に延伸処理する。延伸操作は多段で行うこともできる。その場合には、延伸温度を下流に行くほど高く設定し、最終的には後収縮を防止するため、60～280℃の槽内で延伸せずに、好ましくは数%程度弛緩させる。

#### 【0041】

本発明において、フィルム、シート、モノフィラメントの成型温度に特に制限はないが、成型温度が高いと色調の悪化や、末端カルボキシル基濃度の上昇、ひいては耐加水分解性の悪化を招くため、270℃未満であることが好ましく、中でも265℃未満、特には260℃未満であることが好ましい。

本発明のフィルム、シート、モノフィラメントでは、原料PBT中にフィッシュアイの原因となる高粘度物が含まれていないので、上記のような低温で成形しても、フィッシュアイの発生が少なく、これまで困難であったフィッシュアイ低減と成形時の熱劣化防止を両立させることができる。

#### 【0042】



本発明のフィルム、シート、モノフィラメントを製造する際には、必要に応じ、慣用の添加剤などを配合することが出来る。斯かる添加剤としては、特に制限されず、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤などの安定剤の他、滑剤、離型剤、触媒失活剤、結晶核剤、結晶化促進剤などが挙げられる。これらの添加剤は、重合途中または重合後に添加することが出来る。更に、PBTに、所望の性能を付与するため、紫外線吸収剤、耐候安定剤などの安定剤、染料などの着色剤、帯電防止剤、発泡剤、可塑剤、耐衝撃性改良剤などを配合することが出来る。

#### 【0043】

本発明のフィルム、シート、モノフィラメントを製造する際には、必要に応じて、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸エステル、ABS樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、液晶ポリエステル、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を配合することが出来る。これらの熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂は、2種以上を組み合わせて使用することも出来る。

#### 【0044】

前記の種々の添加剤や樹脂の配合方法は、特に制限されないが、ベント口から脱揮できる設備を有する1軸または2軸の押出機を混練機として使用して成形加工前にあらかじめ製造しておく方法や成型時に各成分を混合する方法が挙げられる。各成分は、付加的成分を含めて、混練機や成形機に一括して供給することが出来、あるいは、順次供給することも出来る。

#### 【0045】

本発明のフィルム、シート、モノフィラメントは、高粘度物に由来するフィッシュアイが大幅に低減されているだけでなく、色調、耐加水分解性、熱安定性、透明性、成形性に優れており、産業上の利用価値が高い。

#### 【実施例】

#### 【0046】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の諸例で採用した物性および評価項目の測定方法は次の通りである。

#### 【0047】

(1) 末端カルボキシル基濃度:

ベンジルアルコール 25 mL に PBT 0.5 g を溶解し、水酸化ナトリウムの 0.01 モル/L ベンジルアルコール溶液を使用して滴定した。

#### 【0048】

(2) 固有粘度 (IV):

ウベローデ型粘度計を使用し次の要領で求めた。すなわち、フェノール/テトラクロロエタン (重量比 1/1) の混合液を溶媒として、30℃において、濃度 1.0 g/dL のポリマー溶液および溶媒のみの落下秒数を測定し、以下の式 (4) より求めた。

$$IV = \left( (1 + 4 K_H \eta_{SP})^{0.5} - 1 \right) / (2 K_H C) \quad \dots (4)$$

(但し、 $\eta_{SP} = \eta / \eta_0 - 1$  であり、 $\eta$  はポリマー溶液の落下秒数、 $\eta_0$  は溶媒の落下秒数、 $C$  はポリマー溶液濃度 (g/dL)、 $K_H$  はハギンズの定数である。 $K_H$  は 0.33 を採用した。)

#### 【0049】

(3) ペレット中心部と表層部の固有粘度の差 ( $\Delta IV$ )

PBT ペレット 20 g をヘキサフルオロイソプロパノール 200 mL 中に静置し、経時的に新鮮なヘキサフルオロイソプロパノールと置換する操作を 20 回繰り返し、全てを溶解させた。この時、1 回目に得られた溶液 (フラクション 1) と 20 回目に得られた溶液 (フラクション 20) から、エバポレーターでヘキサフルオロイソプロパノールを除去した。得られた PBT の重量がそれぞれ 2 g 未満であることを確認し、それぞれの固有粘度

を測定し、それらの差を求めた。

【0050】

(4) PBT中のチタン濃度:

電子工業用高純度硫酸および硝酸でPBTを湿式分解し、高分解能ICP (Inductively Coupled Plasma) -MS (Mass Spectrometer) (サーモクエスト社製) を使用して測定した。

【0051】

(5) 末端メトキシカルボニル基濃度および末端ビニル基濃度:

重クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール=7/3 (体積比) の混合溶媒 1 mL にPBT約 100 mg を溶解させ、重ピリジン 36  $\mu$ L を添加し、50℃で<sup>1</sup>H-NMRを測定し求めた。NMR装置には日本電子(株)製「 $\alpha$ -400」又は「AL-400」を使用した。

【0052】

(6) フィルム成形およびフィッシュアイ数:

PBTおよびポリエチレンテレフタレートペレットを窒素雰囲気下120℃で8時間乾燥し、オプティカルコントロールシステムズ社製フィルム成形機(型式ME-20/26 V2)を用い、厚さ50  $\mu$ mのフィルムを得た。シリンダおよびダイの温度は、250℃、または280℃とした。得られたフィルムをFilm Quality Testing System [オプティカルコントロールシステムズ社 形式FS-5]を使用し、該フィルム1m<sup>2</sup>当たりの200  $\mu$ mを超えるフィッシュアイの数を測定した。また、得られたフィルムの末端カルボキシル基濃度を測定し、成形前後の末端カルボキシル基濃度の上昇を成型時の $\Delta$ AVとした。

【0053】

(7) ペレット色調:

日本電色(株)製色差計(Z-300A型)を使用し、L、a、b表色系におけるb値で評価した。値が低いほど黄ばみが少なく色調が良好であることを示す。

【0054】

(8) 溶液ヘイズ:

フェノール/テトラクロロエタン=3/2 (重量比) の混合液 20 mL にPBT 2.70 g を110℃で30分間溶解させた後、30℃の恒温水槽で15分間冷却し、日本電色(株)製濁度計(NDH-300A)を使用し、セル長10 mmで溶液の濁度を測定した。値が低いほど透明性が良好であることを示す。

【0055】

[実施例1]

平均IV=1.00 dL/g、チタン含有量=30 ppm、 $\Delta$ IVが0.01 dL/g未満のPBTを用い、250℃でフィルムを成形し、評価した。フィルム中のフィッシュアイ数が少なく、外観良好なフィルムが得られた。結果をまとめて表1に示した。

【0056】

[実施例2]

平均IV=1.25 dL/g、チタン含有量=30 ppm、 $\Delta$ IVが0.01 dL/g未満のPBTを用い、250℃でフィルムを成形し、評価した。フィルム中のフィッシュアイ数が少なく、外観良好なフィルムが得られた。結果をまとめて表1に示した。

【0057】

[実施例3]

平均IV=1.35 dL/g、チタン含有量=30 ppm、 $\Delta$ IVが0.01 dL/g未満のPBTを用い、250℃でフィルムを成形し、評価した。平均IVが高いにも関わらず、フィルム中のフィッシュアイ数が少なく、外観良好なフィルムが得られた。結果をまとめて表1に示した。

【0058】

[実施例4]



平均  $IV = 1.25 \text{ dL/g}$ 、チタン含有量  $= 75 \text{ ppm}$ 、 $\Delta IV$  が  $0.01 \text{ dL/g}$  未満の PBT を用い、 $250^\circ\text{C}$  でフィルムを成形し、評価した。フィルム中のフィッシュアイ数が少なく、外観良好なフィルムが得られた。結果をまとめて表 1 に示した。

【0059】

[実施例 5]

実施例 2 の PBT を用い、 $280^\circ\text{C}$  でフィルムを成形し、評価した。フィルム中のフィッシュアイ数が少なく、外観良好なフィルムが得られた。結果をまとめて表 1 に示した。

【0060】

[比較例 1]

平均  $IV = 1.25 \text{ dL/g}$ 、チタン含有量  $= 30 \text{ ppm}$ 、 $\Delta IV$  が  $0.19 \text{ dL/g}$  の PBT を用い、 $250^\circ\text{C}$  でフィルムを成形し、評価した。フィルム中のフィッシュアイ数が多く、外観不良のフィルムとなった。結果をまとめて表 1 に示した。

【0061】

[比較例 2]

比較例 1 の PBT を用い、 $280^\circ\text{C}$  でフィルムを成形し、評価した。フィルム中のフィッシュアイ数は比較例 1 に比べ若干減少するにとどまり、外観不良は解消されなかった。また、成形後の末端カルボキシル基濃度の上昇が大きかった。結果をまとめて表 1 に示した。

。

【0062】

[比較例 3]

平均  $IV = 1.35 \text{ dL/g}$ 、チタン含有量  $= 30 \text{ ppm}$ 、 $\Delta IV$  が  $0.24 \text{ dL/g}$  の PBT を用い、 $250^\circ\text{C}$  でフィルムを成形し、評価した。フィルム中のフィッシュアイ数は比較例 1 より更に多く、外観不良のフィルムとなった。結果をまとめて表 1 に示した。

【0063】

[比較例 4]

平均  $IV = 1.25 \text{ dL/g}$ 、チタン含有量  $= 100 \text{ ppm}$ 、 $\Delta IV$  が  $0.01 \text{ dL/g}$  未満の PBT を用い、 $250^\circ\text{C}$  でフィルムを成形し、評価した。フィルム中のフィッシュアイ数が多く、外観不良のフィルムとなった。結果をまとめて表 1 に示した。

【表 1】

表 1		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
原料PBT	平均IV	1.00	1.25	1.35	1.25	1.25	1.25	1.25	1.35	1.25
	ΔIV	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.19	0.19	0.24	<0.01
	[Ti]	30	30	30	75	30	30	30	30	100
	末端カルボキシ基濃度 μeq/g	17	22	25	27	22	17	17	14	24
	末端メキシカルボニル基濃度 μeq/g	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	8.6	8.6	8.2	0.1以下
	末端ビニル基濃度 μeq/g	6	8	9	9	8	6	6	7	7
	溶液ヘイズ %	0.1以下	0.1以下	0.1以下	21	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	40
フィルム特性	ハレットb値	-1.6	-1.3	-0.8	-0.5	-1.3	-1.0	-1.0	-0.8	1.0
	末端カルボキシ基濃度 μeq/g	23	26	29	33	29	24	28	23	34
	成形時のΔAV μeq/g	6	4	4	6	7	7	11	9	10
	フィッシュアイ数 個/m <sup>2</sup>	15	10	12	56	9	80	72	155	85

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色調、耐加水分解性、透明性に優れ、異物が低減されたポリブチレンテレフタレート製フィルム、シート、モノフィラメント、およびその製造方法を提供する

【解決手段】 チタンを含有し且つその量がチタン原子として 9 0 p p m 以下であり、平均の固有粘度が 0 . 9 0 ~ 2 . 0 0 d L / g であり、かつペレットの中心部と表層部の固有粘度の差が 0 . 1 0 d L / g 以下であるポリブチレンテレフタレートを原料の一部として使用し、成形して得られるフィルム、シートまたはモノフィラメント。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 6 6 2 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 9 6 8 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日  
住所変更  
東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号  
三菱化学株式会社